

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-107412

(43) 公開日 平成 6 年 (1994) 4 月 19 日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 C 1/02	E			
B 0 1 J 23/74	3 2 1 M	8017-4G		
// B 0 1 D 53/36	1 0 4 Z	9042-4D		

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平4-254619

(22) 出願日 平成 4 年 (1992) 9 月 24 日

(71) 出願人 000229601

日本バイオニクス株式会社
東京都港区西新橋 1 丁目 1 番 3 号

(72) 発明者 島田 孝

神奈川県平塚市田村5181番地 日本バイオ
ニクス株式会社平塚工場内

(72) 発明者 安田 雅子

神奈川県平塚市田村5181番地 日本バイオ
ニクス株式会社平塚工場内

(72) 発明者 岩田 恵一

神奈川県平塚市田村5181番地 日本バイオ
ニクス株式会社平塚工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アンモニアの精製方法

(57) 【要約】

【目的】 アンモニアまたはアンモニア含有ガス中に不純物として含まれる一酸化炭素および二酸化炭素を除去し、高純度精製ガスをえる。

【構成】 アンモニア単独、または、水素、窒素、アルゴンなどのベースガスで希釈されたアンモニアをニッケルを主成分とする触媒と接触させる。

(2)

特開平6-107412

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】粗アンモニアをニッケルを主成分とする触媒と接触させて、該粗アンモニア中に含有される一酸化炭素および二酸化炭素を除去することを特徴とするアンモニアの精製方法。

【請求項2】触媒が、金属換算で5～95wt%のニッケルを含有し、かつ比表面積がBET法で10～300m²/gである請求項1に記載のアンモニアの精製方法。

【請求項3】アンモニアと触媒との接触温度が200℃以下である請求項1に記載のアンモニアの精製方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はアンモニアの精製方法に関し、さらに詳細にはアンモニア中に不純物として含まれる一酸化炭素および二酸化炭素を極低濃度まで除去するアンモニアの精製方法に関する。アンモニアは、シリコン半導体製造プロセスにおいて窒化珪素膜生成のためにシランとともに使用され、また、トリエチルガリウムなどとともに窒化ガリウムなどの化合物半導体製造に使用されており、成膜技術の進歩とともに不純物の極めて少ないものが要求されている。

【0002】

【従来の技術】半導体製造時に使用されるアンモニアは一般的には純アンモニアの他、水素ガスまたは不活性ガスで希釈された形態で市販されており、通常はガスの状態で半導体製造装置に供給される。これらのアンモニア中には不純物として一酸化炭素、二酸化炭素および水分などが含有され、通常は原料アンモニアの蒸留などによって精製される。また、水分については他に合成ゼオライトなどの脱湿剤により除去することが可能である。市販の精製アンモニア中の一酸化炭素および二酸化炭素含有量は通常は10ppm以下であるが、最近のボンベ入りのアンモニアでは、それら不純物含有量は0.5～1.0ppmと比較的低いものも市販されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、不純物含有量が1ppmを切る程度では最近の半導体製造プロセスにおける要求に充分に対応することはできず、0.1ppm以下、さらには、0.01ppm以下とすることが強く望まれている。また、最近、半導体製造時にアンモニアと同時に使用されるシランなどは高純度に精製することが可能となり、このため、アンモニアについても不純物含有量の極めて低いものが要望されつつある。さらに、これらアンモニアはボンベの接続時や配管の切替時など半導体装置への供給過程において空気など不純物の混入による汚染もあるため、装置の直前で不純物を最終的に除去することが望ましい。しかしながら、このように高純度アンモニアに対する需要は年々増加しているが、アンモニア中に含有される一酸化炭素および二酸化

2

炭素を効率よく除去して高純度のアンモニア系のガスを半導体製造プロセスなどに供給する方法についての公知技術はほとんど見あたらない。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、アンモニア中に含有される一酸化炭素および二酸化炭素を極低濃度まで効率よく除去するべく鋭意研究を重ねた結果、アンモニアをニッケルを主成分とする触媒と接触させることにより、一酸化炭素および二酸化炭素濃度を0.1ppm以下、さらには0.01ppm以下まで除去しうることを見だし、本発明を完成した。すなわち本発明は、粗アンモニアをニッケルを主成分とする触媒と接触させて該粗アンモニア中に含有される一酸化炭素および二酸化炭素を除去することを特徴とするアンモニアの精製方法である。本発明はアンモニア単独、水素（水素ガススペース）および窒素、アルゴンなどの不活性ガス（不活性ガススペース）で希釈されたアンモニア（以下総称して粗アンモニアと記す）中に含有される一酸化炭素および二酸化炭素の除去に適用される。

【0005】本発明において用いられる触媒は金属ニッケルまたはニッケルの酸化物など還元され易いニッケル化合物を主成分とするものである。また、ニッケル以外の金属成分としてクロム、鉄、コバルト、銅などの金属が少量含まれているものであってもよい。これらのニッケルは単独で用いてもよく、また、触媒担体などに担持させた形態で用いてもよいが、ニッケルの表面とガスとの接触効率を高める目的などから通常は、触媒担体などに担持させた形態で使用することが好ましい。ニッケルを担体に担持させる方法としては、例えば、ニッケル塩の水溶液中に珪藻土、アルミナ、シリカアルミナ、アルミノシリケートおよびカルシウムシリケートなどの担体粉末を分散させ、さらにアルカリを添加して担体の粉末上にニッケル成分を沈澱させ、次いで濾過し必要に応じて水洗して得たケーキを120～150℃で乾燥後、300℃以上で焼成し、この焼成物を粉碎する、あるいはNiCO₃、Ni(OH)₂、Ni(NO₃)₂などの無機塩、NiC₂O₄、Ni(CH₃COO)₂などの有機塩を焼成し、粉碎した後、これに耐熱性セメントを混合し、焼成するなどが挙げられる。これらは、通常は、押出成型、打錠成型などで成型体とされ、そのまま、あるいは必要に応じて適当な大きさに破碎して使用される。成型方法としては乾式法あるいは湿式法を用いることができ、その際、少量の水、滑剤などを使用してもよい。また、ニッケル系触媒として例えば水蒸気変成触媒、C11-2-03(NiO-セメント)、C11-2-06(NiO-耐火物)、C11-2(Ni-カルシウムアルミネート)、C11-9(Ni-アルミナ)；水素化触媒、C46-7(Ni-珪藻土)、C46-8(Ni-シリカ)、C36(Ni-Co-Cr-アルミナ)；ガス化触媒、XC99(NiO)；水素化

(3)

特開平6-107412

3

変成触媒、C20-7 (Ni-Mo-アルミナ) [以上、東洋C C I (株) 製] および水素化触媒、N-111 (Ni-珪藻土) ; ガス化変成触媒、N-174 (NiO) ; ガス化触媒、N-185 (NiO) [以上、日揮 (株) 製] など種々なものがあるのでそれらから選択したものを使用してもよい。要は、還元ニッケル、酸化ニッケルなどが微細に分散されて、その表面積が大きくガスとの接触効率の高い形態のものであればよい。

【0006】触媒の比表面積としては通常は、BET法で10~300m²/gの範囲のもの、好ましくは30~250m²/gの範囲のものである。また、ニッケルの含有量は金属ニッケル換算で通常は、5~95wt%、好ましくは20~95wt%である。ニッケルの含有量が5wt%よりも少なくなると脱酸素能力が低くなり、また95wt%よりも高くなると水素による還元の際にシンタリングが生じて活性が低下する恐れがある。触媒を活性化するためには通常は水素還元を行う。水素還元の際には、例えば350℃以下程度で水素-空気の混合ガスを空筒線速度 (LV) 5cm/sec程度で通すことによっておこなうことができるが、発熱反応であるため温度が急上昇しないよう注意が必要である。

【0007】アンモニアの精製は、通常は、還元処理したニッケルを主成分とする触媒が充填された精製筒に粗アンモニアを通すことによって行われ、粗アンモニアがニッケル触媒と接触することによって粗アンモニア中に不純物として含有される一酸化炭素および二酸化炭素が除去される。本発明に適用される粗アンモニア中の一酸化炭素および二酸化炭素濃度は通常は100ppm以下である。一酸化炭素および二酸化炭素濃度がこれよりも高くなると発熱量が増加するため条件によっては除熱手段が必要となる。精製筒に充填されるニッケル触媒の充填長は、実用上通常は50~1500mmとされる。充填長が50mmよりも短くなると一酸化炭素および二酸化炭素除去率が低下する恐れがあり、また、1500mmよりも長くなると圧力損失が大きくなり過ぎる恐れが生ずる。精製時の粗アンモニアの空筒線速度 (LV) は供給されるアンモニア中の一酸化炭素および二酸化炭素濃度および操作条件などによって異なり一概に特定はできないが、通常は100cm/sec以下、好ましくは30cm/sec以下である。アンモニアとニッケル触媒の接触温度は精製筒の入口に供給されるガスの温度で、200℃以下、好ましくは100℃以下であり、通常は常温でよく、特に加熱や冷却を必要としない。触媒との接触時の圧力にも特に制限はなく常圧、減圧、加圧のいずれでも処理が可能であるが、通常は20kg/cm² abs以下、好ましくは0.1~10kg/cm² absである。また、アンモニア中に少量の水分が含有されていても脱一酸化炭素および脱二酸化炭素能力には特に悪影響を及ぼすことはなく、さらに触媒に担体などを用いている場合には、その種類によっては水分も同時

4

に除去される。本発明においてニッケル触媒による一酸化炭素および二酸化炭素除去工程に、必要に応じて合成ゼオライトなどの脱湿剤による水分除去工程を適宜組み合わせることも可能であり、これによって水分も完全に除去され、極めて高純度のアンモニアを得ることができる。

【0008】

【実施例】

実施例1

(ニッケルの還元処理) 市販のニッケル触媒 (日揮 (株) 製、N-111) を用いた。このものの組成はNi+NiOの形であり、Niとして45~47wt%、Cr2~3wt%、Cu2~3wt%、珪藻土27~29wt%および黒鉛4~5wt%、比表面積が150m²/gであり、直径5mm、高さ4.5mmの成型体である。このニッケル触媒を8~10meshに破碎したもの63mlを内径16.4mm、長さ400mmのステンレス製の精製筒に充填長300mm (充填密度: 1.0g/ml) に充填した。これに水素を常圧で温度150℃、流量456ml/min (LV=3.6cm/sec) で5時間還元処理を行った後、常温に冷却した。

(アンモニアの精製) 引き続き、この精製筒にアンモニア10vol%および不純物として10ppmの一酸化炭素および10ppmの二酸化炭素を含有する空素ベースの粗アンモニアを、常温 (20℃) において1266ml/min (LV=10cm/sec) の速度で流してガスクロマトグラフ法 (検出器FID、検出下限濃度0.01ppm) を用いて出口ガス中の一酸化炭素および二酸化炭素濃度を測定した結果、一酸化炭素および二酸化炭素は検出されず、いずれも0.01ppm以下であった。また、ガスを流し始めてから100分後においても出口ガス中の一酸化炭素および二酸化炭素濃度はいずれも0.01ppm以下であった。

【0009】実施例2

(ニッケル触媒の調製) 3Lの水にAl(NO₃)₃・9H₂O、454gを溶解し、氷浴で5~10℃に冷却した。激しくかき混ぜながら、これにNaOH、200gを1Lの水に溶解して5~10℃に冷却した溶液を2時間かけて滴下し、アルミン酸ナトリウムとした。次に、Ni(NO₃)₂・6H₂O、101gを600mlの水に溶解し、これに45mlの濃硝酸を加えて5~10℃に冷却したものを、アルミン酸ナトリウム溶液に激しくかき混ぜながら1時間かけて加えた。生じた沈澱を濾過し、得られた沈澱を2Lの水中で15分間かき混ぜて洗う操作を6回繰り返して中性とした。得られた沈澱物を細分して空気浴中で105℃で16時間乾燥してから粉碎し、これをふるい分けて12~24meshのものを集めた。このものは29.5wt%の酸化ニッケル (NiO) を含有していた。

(4)

特開平6-107412

5

6

(ニッケルの還元処理) このものを、実施例1で使用したと同じ精製筒に63ml充填し(充填密度: 0.77 g/ml)、これに水素を常圧で温度350℃、流量126cc/min (LV=1cm/sec)で16時間流して還元処理をおこなった後、常温に冷却した。

(アンモニアの精製) 引き続いて、アンモニアの精製をおこなった。実施例1と同様にして10ppmの一酸化炭素および10ppmの二酸化炭素を含む10vol%のアンモニア(窒素ベース)を、常温(20℃)において精製筒に1266ml/min (LV=10cm/sec)の速度で流して出口ガス中の一酸化炭素および二酸化炭素濃度を測定した結果、いずれも0.01ppm以下であった。精製を始めてから100分後においても出口ガスの一酸化炭素および二酸化炭素濃度はいずれも0.01ppm以下であった。

【0010】比較例

活性炭(椰子殻炭)を8~24meshに破砕したもの

48gを実施例1に置けると同じ精製筒に300mm(充填密度0.57g/ml)充填し、ヘリウム気流中270~290℃で時間加熱処理した後、室温に冷却した。この精製筒に実施例1と同様にして10ppmの一酸化炭素および10ppmの二酸化炭素を含む10vol%のアンモニア(窒素ベース)を精製筒に1266ml/min (LV=10cm/sec)で流して出口ガス中の一酸化炭素および二酸化炭素濃度を測定した結果、一酸化炭素は10ppm、二酸化炭素は10ppmであり、この状態で2時間流し続けたが一酸化炭素および二酸化炭素濃度の変化は見られなかった。

【0011】

【発明の効果】本発明によって、従来除去が困難であったアンモニア中の一酸化炭素および二酸化炭素を0.1ppm以下、さらには0.01ppm以下のような極低濃度まで除去することができ、超高純度のアンモニアを得ることが可能となった。

フロントページの続き

(72)発明者 村永 直樹

神奈川県平塚市田村5181番地 日本バイオ
ニクス株式会社平塚工場内